Über die

Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure

auf

einige sekundäre Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Paul Hoffmann

aus Arnstadt i. Th.

ACAD.
MED.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0122

Allgemeiner Teil.

Die Reaktionsfähigkeit der salpetrigen Säure ist eine ausserordentlich grosse, dabei ist ihre Wirkungsweise noch nicht einmal in allen Fällen aufgeklärt. So lässt sie sich den Alkylenen anlagern, indem aus β-Isoamylen das Isoamylennitrosit gebildet wird; mit Stickstofftetroxyd gelangt man zu Isoamylennitrosat.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2=C \\ CH_3 \,.\, \ddot{C}H\end{matrix} \xrightarrow{\text{mit } N_2O_3} \begin{matrix}(CH_3)_2=CO\,.\,NO \\ CH_3 \quad .\, \dot{C}:NOH\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{\text{mit } N_2O_4} \begin{matrix}(CH_3)_2=CO\,.\,NO_2 \\ CH_3 \quad .\, \dot{C}:NO\,H\end{matrix}$$

Für die Terpene haben diese Verbindungen besondere Bedeutung und seien als Beispiele erwähnt:

Terpinennitrosit

$C_{10}H_{16}.N_2O_3$,

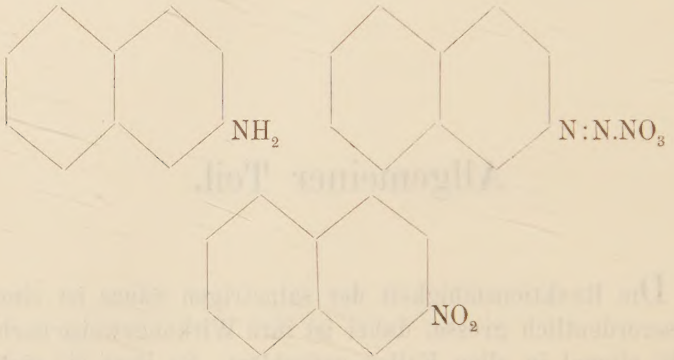
Dipentninitrosat

$C_{10}H_{16}NO.O.NO_2$.

Abgesehen von ihren zahlreichen Oxydationswirkungen, leistet die salpetrige Säure die wichtigsten Dienste bei der Darstellung von Diazoverbindungen, Azokörpern, Hydrazinen, Nitrosaminen und ähnlichen Körpern.

Aus den Diazoverbindungen ist man sogar in der Lage, nach der Sandmeyer'schen Reaktion mittelst der salpetrigen Säure Nitroverbindungen darzustellen.

Nur auf diese Weise ist β-Nitronaphtalin zu erhalten.[1] Man fügt zur salpetersauren Lösung von β-Naphtylamin unter Abkühlen Natriumnitrit und giesst das Gemisch auf Kupferoxydul. Im Dampfstrom geht β-Nitronaphtalin über.



Auch ohne diesen Umweg kann man mit Hülfe der salpetrigen Säure zu Nitroverbindungen gelangen.

Es finden sich in der Litteratur verstreut eine ganze Reihe von Angaben über diese nitrierende Wirkung, wobei teils Salze der salpetrigen Säure zur Verwendung kamen, teils salpetrige Säure gasförmig eingeleitet wurde, teils dieselbe erst im Reaktionsgemisch aus Natriumnitrit und Säure entstand.

Bei der Darstellung aliphatischer Nitroverbindungen wirkt das Silbernitrit wie Nitrosilber und erzeugt auffallenderweise mit den Anfangsgliedern der halogenierten Alkoholradikale glatt Nitroverbindungen, indem Ester der salpetrigen Säure als Nebenprodukte auftreten, z. B.:

$$C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5.NO_2 + AgJ$$

daneben $= C_2H_5.O.NO + AgJ.$

Brühl[2] erklärt dies in eleganter Weise durch intermediäre Bildung eines Additionsproduktes.

[1] Ber. 20, 1497.

[2] Ber. 31, 1353.

Aus monochloressigsaurem und salpetrigsaurem Kali erhält man nach Kolbe[1] die sehr unbeständige Nitroessigsäure, welche sofort in Nitromethan übergeht:

$$CH_2Cl.COOK + NOOK = KCl + CH_2NO_2.COOK$$
$$NO_2.CH_2.COOK + H_2O = CH_3NO_2 + KHCO_3.$$

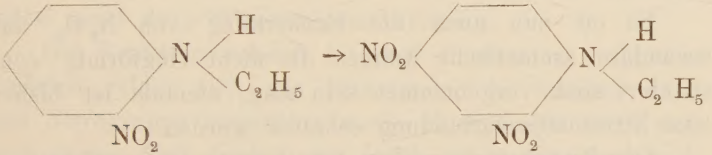
Die Ester der halogensubstituirten Fettsäuren bilden besonders Nitroverbindungen.

Einige weitere Beispiele mögen die nitrierende Wirkung erläutern:

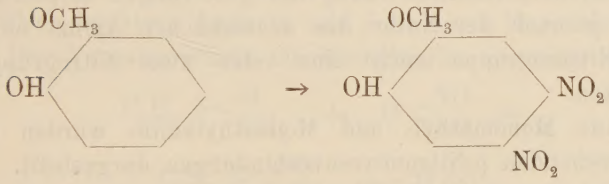
Aus Nitrosophenolen entstehen nach Oliveri und Tortorici[2] o-, p-Dinitrophenole, z. B. aus

Nitrosophenol,	2,4 Dinitrophenol,
Nitroso-o-Kresol,	2,4 Dinitro-o-Kresol.

Hempel[3] gelangte von o-Nitroäthylanilin zu 2,4-Dinitroäthylanilin



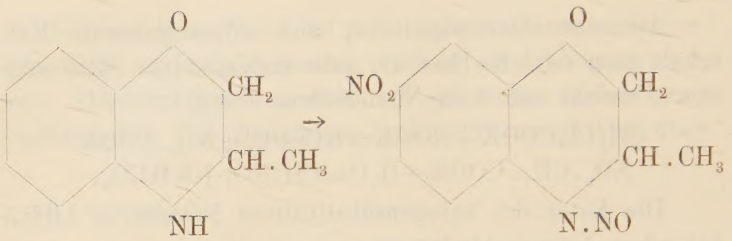
Herzig[4] stellte Dinitroguajacol aus Guajacol dar



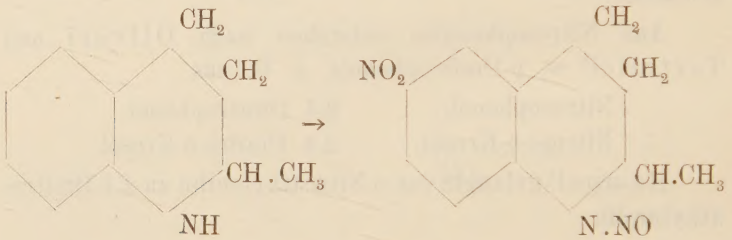
Stoermer und Brockerhof[5] gewannen aus α-Methylphenmorpholin das Nitronitroso-α-Methylphenmorpholin

---

[1] J. pr. [2] 5, 431.
[2] Gaz. chim. ital. 28. I. 305.
[3] J. pr. [2] 39, 199.
[4] Monatshefte f. Chem. 3, 825.
[5] Ber. 30, 1639.



Nach Möller[1] bildet sich Nitronitrosotetrahydrochinaldin aus Tetrahydrochinaldin



So oft nun auch die Einwirkung von N_2O_3 auf secundäre aromatische Amine, die nicht ringförmig constituiert sind, vorgenommen sein mag, niemals ist bisher eine Nitronitrosoverbindung erhalten worden.

Der Zweck vorliegender Arbeit war es nun, zu zeigen, dass bei längerer Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure je nach der Natur des aromatischen Amins neben der Nitrosogruppe auch eine oder zwei Nitrogruppen eintreten.

Aus Monomethyl- und Monoäthylanilin wurden die entsprechenden p-Nitronitrosoverbindungen dargestellt.

Bei den drei Methylchloranilinen ist die Zahl der eingeführten Nitrogruppen verschieden.

Die o- und m-Verbindung liefern Mononitronitrosokörper, aus Methyl-p-Chloranilin dagegen entsteht Dinitronitrosomethyl-p-Chloranilin neben einer geringen Menge o-Nitromethyl-p-Chloranilin. Beim 4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin wird eine Mononitronitrosoverbindung erhalten.

[1] Ann. 242, 314.

In Methyl-m-Toluidin tritt eine Nitrogruppe ein, während bei der o- und p-Verbindung Dinitronitrosokörper sich bilden.

Von Diphenylamin gelangt man zu p-Nitronitrosodiphenylamin, welches bei weiterer Einwirkung in symmetrisches p-Dinitrodiphenylamin übergeht. Ausserdem liess sich das Vorhandensein von 2,4-Dinitrodiphenylamin und von einem Trinitrodiphenylamin nachweisen.

Der wirksame Bestandteil des aus Arsentrioxyd und roher Salpetersäure erhaltenen Gases ist Stickstofftetroxyd. Versuche mit demselben allein lieferten die gleichen Resultate.

Die Suspensionsmittel bezw. Lösungsmittel beteiligen sich mit Ausnahme des Wassers und des Alkohols nicht aktiv am Prozess. Aus unverdünntem Methylanilin gelangt man ebenso wie bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel glatt zu p-Nitronitrosomethylanilin.

Die Reaktion scheint in zwei Phasen zu verlaufen: zunächst bildet sich das Nitrosamin, in welches dann eine Nitrogruppe eingeführt wird. Methylanilin färbt sich nach kurzer Zeit dunkel und sinkt zu Boden, um nach längerer Zeit zu erstarren; es verwandelt sich das specifisch leichtere Amin in sein schwereres Nitrosamin.

Der Vorgang würde für Methylanilin folgender sein:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} \quad + \quad O<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} =$$

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}NO\\CH_3\end{matrix} \quad + \quad HNO_3$$

weiteres Stickstofftetroxyd wirkt nitrierend:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}NO\\CH_3\end{matrix} \quad + \quad O<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} =$$

$$NO_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}NO\\CH_3\end{matrix} \quad + \quad HNO_2.$$

Dass auch Stickstofftetroxyd, und nicht notwendigerweise die nach der ersten Formel gebildete Salpetersäure, die Nitrogruppe einführt, wurde nachgewiesen durch Einwirkung flüs-

sigen trocknen Stickstofftetroxyds auf Nitrosodiphenylamin in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln. In einem Falle entstand Nitronitrosodiphenylamin, bei zwei anderen Versuchen wurden höher nitrierte Produkte erhalten.

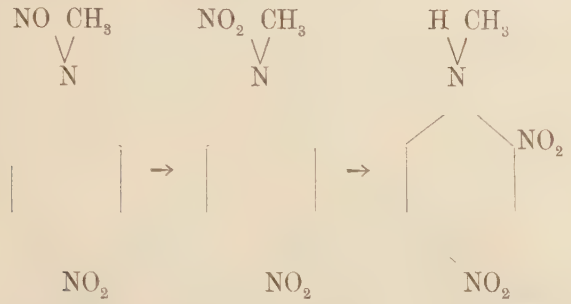
Der Constitutionsnachweis wurde bei den erhaltenen Verbindungen nicht geführt. Da bei verwandten Substanzen die Nitrogruppe die p- und, ist diese besetzt, die o-Stellung zur Amidogruppe einzunehmen pflegt, da dies ferner bei allen auf diesem Wege erhaltenen bereits bekannten Substanzen der Fall ist, so darf man diese Gesetzmässigkeit wohl auch auf die nachfolgenden Reaktionen ausdehnen. Nur bei den Derivaten von Methyl-m-Chloranilin, 4-Chlor-N-Methyl-o-Toluidin und Methyl-m-Toluidin liegen die Verhältnisse anders. Wohl sind p- und o-Stellung frei, doch ist eine dirigierende Wirkung des m-Chloratoms nicht ausgeschlossen. Das m-Methyl wird kaum Einfluss auf die Stellung der Nitrogruppe ausüben.

Es wurden die aus den drei erwähnten Körpern erhaltenen Nitroverbindungen durch Zinn und Salzsäure reduciert, um mit Hülfe der Diaminreaktionen einen Schluss auf den Substitutionsort ziehen zu können. Die Versuche führten jedoch zu keinem Resultat. Nitromethyl-m-Toluidin, sowie Nitromethyl-m-Chloranilin ergaben beim Reducieren schwarze Schmieren. Aus Nitro-4-Chlor-N-Methyl-o-Toluidin war ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, welches aber durch seine Reaktionen keine absolut sicheren Schlüsse gestattete.

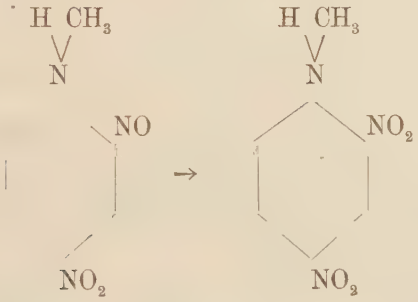
Im Verlaufe dieser Arbeit ist noch eine Umwandlung des p-Nitronitrosomethylanilins in o, p-Dinitromethylanilin durch verdünnte Salpetersäure beobachtet worden, welche als Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen diente. Das Auffallende dabei war, dass die Nitrosogruppe vom Stickstoff abgespalten und eine ganz glatte Darstellung des Dinitrokörpers erzielt wurde.

Es galt festzustellen, welcher Art die Wirkung der Salpetersäure ist. Folgende Möglichkeiten kommen in Betracht:

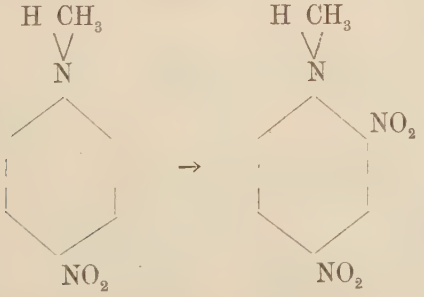
1) Es findet Oxydation der Nitrosogruppe statt, worauf Umlagerung eintritt:



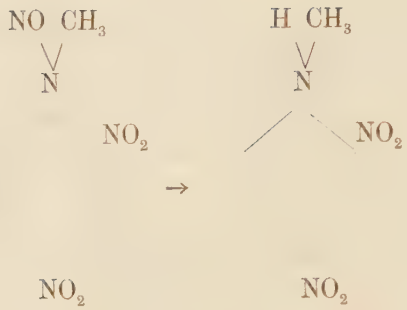
2) Erst wird die Nitrosogruppe umgelagert, sodann oxydiert:



3) Die Nitrosogruppe spaltet sich ab, das p-Nitromethylanilin wird nitriert:



4) Zunächst tritt noch eine zweite Nitrogruppe ein, worauf NO sich abspaltet:



Zu 1) wurden erfolglose Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankali und Chromsäure ausgeführt.

Zu 2) wurde mit alkoholischer Salzsäure sowie mit Schwefelsäure gearbeitet, um eine Wanderung der NO-Gruppe in die o-Stellung zu bewerkstelligen, wie dies O. Fischer und Hepp[1] für die p-Stellung ausgeführt haben, doch wurden Resultate nicht erzielt.

Zur Beantwortung von 3) hatte man p-Nitromethylanilin unter gleichen Bedingungen wie die Nitronitrosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure behandelt, doch merkwürdigerweise vergebens. Um festzustellen, ob die verdünnte Salpetersäure unter andern Verhältnissen, z. B. bei Anwesenheit von Acetyl, nitriert, war Acetyl-p-Nitromethylanilin dargestellt worden. Es fand durch Salpetersäure Abspaltung der Acetylgruppe statt, aber keine Nitrierung.

Die 4. Möglichkeit ist bei der analogen Funktion der Nitroso- und der Acetylgruppe nach dem vorstehenden Versuch unwahrscheinlich. Das als Zwischenprodukt gebildete Dinitronitrosomethylanilin spaltet allerdings mit verdünnter Salpetersäure leicht NO ab.

Der Versuch, 1 g p-Nitronitrosomethylanilin mit $^2/_3$ Molekül Salpetersäure, also der für die Oxydation der NO-Gruppe und Umlagerung ausreichenden Menge, zu

[1] Ber. 19, 2993; 20, 1247.

kochen, wonach bei Oxydation 1.088 g, bei Nitrierung aber nur 0.724 g Dinitromethylanilin erhalten werden mussten — in der That entstanden 0.96 g, d. h. 88,2%. — kann nicht für die nitrierende Wirkung beweisend sein und spricht eher für die Oxydation. Nähme man zunächst eine teilweise Nitrierung an, so müsste NO durch weitere Salpetersäure abgespalten werden:

$$NO_2.C_6H_3\ (NO_2)\ N{<}\overset{NO}{CH_3} + H\,NO_3 =$$
$$NO_2.C_6H_3\ (NO_2)\ N{<}\overset{H}{CH_3} + N_2O_4.$$

und es würde so Stickstofftetroxyd entstehen, welches weiter nitrierend wirkt. Weiterhin würde sich bei dem langsam vorschreitenden Prozess der Nitrierung aber auch NOOH bilden:

$$NO_2.C_6H_4\ N{<}\overset{NO}{CH_3} + NO.O.NO_2 =$$
$$NO_2.C_6H_3\ (NO_2)\ N{<}\overset{NO}{CH_3} + NOOH.$$

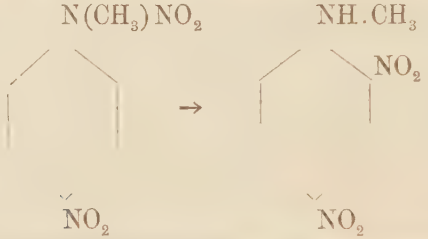
welcher dann die NO abspaltende Wirkung zukäme

$$= NO_2.C_6H_3\ (NO_2)\ N{<}\overset{H}{CH_3} + N_2O_3.$$

Die verbleibende salpetrige Säure setzt sich in der Hitze mit Wasser zu NO und $H\,NO_3$ um, welche nun noch ein drittes Molekül Nitronitrosamin teilweise nitrieren könnte zu Dinitronitrosamin, aus dem freilich die NO-Gruppe nicht mehr abspaltbar wäre. Bedingung würde ausserdem sein, dass bei dem Prozess gar nichts verloren geht. Thatsächlich entweicht aber von Anfang an Stickoxyd in ziemlicher Menge.

Erscheint nach diesem Versuch die nitrierende Wirkung schon etwas zweifelhaft, so spricht noch mehr dagegen das Verhalten des Acetyl-p-Nitromethylanilins beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Da die Nitroso-, sowie die Acetylgruppe sonst schützend wirken, so ist kein Grund vorhanden, warum $^2/_3$ Molekül Salpeter-

säure in einem Falle nur Acetyl durch H ersetzen, im andern aber NO eliminieren und zugleich NO_2 einführen. Wird aber erst nitriert und dann NO abgespalten, so müsste auch bei der Acetylverbindung der Dinitrokörper entstehen. So ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die verdünnte Salpetersäure zunächst oxydierend und dann umlagernd wirkt. Für diese Annahme spricht besonders noch, dass der N-Methylester der p-Nitrodiazobenzolsäure nach Bamberger[1] durch verdünnte Mineralsäuren leicht in Dinitromethylanilin übergeht.



Dieses Zwischenglied, welches sich danach hier bilden würde, lässt sich indessen natürlich nicht fassen, da es sofort durch die heisse Säure isomerisiert wird. —

[1] Ber. 30, 1254.

Experimenteller Teil.

p-Nitronitrosomethylanilin.

NO_2 $N<^{NO}_{CH_3}$.

Es wurde erhalten von Fischer und Hepp[1] aus Methyl-p-Nitrosophenylnitrosamin oder aus Methylphenylnitrosamin mittelst Salpetersäure, von Meldola und Salmon[2] durch Behandeln von p-Nitromethylanilin mit salpetriger Säure.

Sehr glatt stellt man dasselbe dar durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf Monomethylanilin. Die salpetrige Säure wird in einem Rundkolben aus Arsentrioxyd und roher Salpetersäure entwickelt. Das Gas passiert eine in kaltem Wasser stehende leere Waschflasche, um übergerissene Salpetersäure zurückzuhalten. Die Substanz befindet sich in einem grossen Reagensglas, welches durch Eiswasser gekühlt wird.

25 g Monomethylanilin werden mit der gleichen Menge Wasser versetzt und ein lebhafter Gasstrom durch-

[1] Ber. 19, 2993.

[2] Journ. chem. Soc. 53. 776.

geleitet. Nach kurzer Zeit sinkt das Methylanilin zu Boden. Etwa 2 Stunden später beginnt das dunkle Öl zu erstarren. Am besten saugt man ab, wäscht mit Wasser nach und lässt auf das Filtrat weiter salpetrige Säure einwirken, bis nichts mehr fest wird. Ein Theil verschmiert.

Die Krystalle werden auf Thon gestrichen, mit sehr wenig heissem Alkohol ausgezogen, um die letzten öligen Verunreinigungen zu beseitigen, und sodann die Gesamtmenge aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

Als Suspensionsmittel wurden ausser Wasser noch verwendet Eisessig, Ligroïn, Choroform, Äther und Alkohol. Die beste Ausbeute erhält man bei Anwendung von Wasser, am schnellsten verläuft die Reaktion in Alkohol.

p-Nitronitrosomethylanilin krystallisiert aus heissem Alkohol in langen Nadeln, aus Eisessig in schönen Rhomboëdern von schwach gelblicher Farbe.

Der Schmelzpunkt eines mehrmals umkrystallisierten Produktes lag bei 100°—101° C (corr.).

Ficher und Hepp[1] geben an 104° C, Meldola und Salmon[2] 100° C und Bamberger[3] 101°—102° C, doch konnte ich, obwohl ich die Schmelzpunktbestimmung sehr oft wiederholte, nie einen andern Schmelzpunkt am Normalthermometer beobachten.

Durch Kochen mit concentrierter Salzsäure entsteht daraus p-Nitromethylanilin vom Schmelzpunkt 152° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab: 0.1538 g angewandte Substanz lieferten bei 758 mm Druck, 15,5° Celsius 32,5 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 23,44% N.

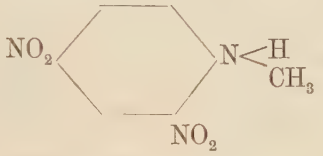
Berechnet:	Gefunden:
N = 23,2%.	23,44%.

[1] Ber. 19, 2993.
[2] Soc. 53, 776.
[3] Ber. 30, 1252.

Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Methylanilin.

5 g Methylanilin, welche in 20 ccm Äther gelöst sind, werden unter Eiskühlung 2 Stunden mit Stickstofftetroxyd, erhalten durch Erhitzen von wasserfreiem Bleinitrat in schwer schmelzbarem Glasrohr, behandelt. Aus der dunkelbraunen Lösung lässt man den Äther verdunsten und erhält so dunkle Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert, sich als p-Nitronitrosomethylanilin ergeben.

2,4 Dinitromethylanilin.



Leymann[1] gewann dasselbe durch Erhitzen einer essigsauren Lösung von 2,4-Dinitrodimethylanilin mit Brom auf 100° C und aus Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit Methylamin; Norton und Allen[2] durch Kochen von Methylacetanilid mit verdünnter Salpetersäure; Bamberger und Voss[3] durch Umlagern des N-Methylesters der o-Nitrodiazobenzolsäure.

In nahezu quantitativer Ausbeute gelangt man zu obigem Körper durch Kochen von p-Nitronitrosomethylanilin mit einem Überschuss von 1 Teil concentrierter Salpetersäure mit 2 Teilen Wasser. Man erwärmt so lange, bis das auf dem Boden gelagerte geschmolzene Ausgangsmaterial erstarrt. Hierbei steigt es zur Oberfläche empor und nimmt hellgelbe Farbe an. Weiteres Kochen wirkt verschmierend. Es wird abfiltriert und aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

---

[1] Ber. 15, 1234.
[2] Ber. 18, 1995.
[3] Ber. 30, 1257.

Man erhält so kanariengelbe Nadeln mit blauem Schimmer, die bei 176°—177° C schmelzen. Bamberger und Voss[1] geben 174,5°—175° C an, Leymann[2] dagegen 178° C.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:

C- und H-Bestimmung.

0,1742 g angewandte Substanz ergaben 0,2708 g CO^2 und 0,0638 g H_2O, entsprechend 42,4% C und 4,07% H.

Stickstoffbestimmung.

0,1519 g angewandte Substanz ergaben bei 748 mm Druck, 11° C 29,9 ccm feuchten Stickstoff = 21,55% N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,64%	42,4%
H = 3,55%	4,07%
N = 21,32%.	21,55%.

Versuche zur Oxydation von p-Nitronitrosomethylanilin.

1) Durch Wasserstoffsuperoxyd:

1 g wird mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd mehrere Stunden lang gekocht. Es ist unverändert geblieben.

2) Durch Ferricyankali und Kaliumhydroxyd:

Es wurde 1 g des Körpers mit der berechneten Menge Ferricyankali und Kaliumhydroxyd mehrere Stunden lang gekocht. Die aus heissem Alkohol umkrystallisierte Masse zeigte den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials.

3) Durch Chromsäure:

Eine Auflösung von 1 g p-Nitronitrosomethylanilin in Eisessig kocht man mit der berechneten Menge Chromsäure auf dem Wasserbad. Es tritt keine Veränderung ein.

[1] Ber. 30, 1257.
[2] Ber. 15, 1234.

Versuche zur Umlagerung des p-Nitronitroso-methylanilins.

1) Durch verdünnte Schwefelsäure:

1 g wird mit 40 ccm 10%iger Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Es bleibt unverändert.

2) Durch konzentrierte Schwefelsäure:

Die Substanz löst sich darin und fällt bei Zusatz von Wasser unverändert aus.

3) Durch $1^1/_2$%ige alkoholische Salzsäure.

5 g des Körpers werden mit 400 g absolutem Alkohol, der $1^1/_2$% trockenes Chlorwasserstoffgas enthält, versetzt. Nach dreiwöchentlichem Stehen zeigt eine Probe nach dem Verdunsten des Alkohols keine Veränderung. Durch Kochen auf dem Wasserbade wird die Nitrosogruppe abgespalten und p-Nitromethylanilin erhalten.

4) Mittelst einer gesättigten Auflösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol.

100 ccm absoluter Alkohol werden mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt und zu einer Auflösung von 5 g p-Nitronitrosomethylanilin in 100 g wasserfreiem Äther gefügt. Nach einem Tag ist noch heine Veränderung zu bemerken. Nach vierwöchigem Stehen ist vollständige Umwandlung in p-Nitromethylanilin eingetreten.

Acetyl-p-Nitromethylanilin.

5 g p-Nitromethylanilin wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr 14 Stunden auf 175° C erhitzt. Nachdem die Essigsäure auf dem Wasserbad weggedampft war, wurde zwei Mal aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper stellt ein graues Pulver vom Schmelzpunkt 152°—153° C dar.

Beim Kochen mit Natronlauge, Hinzufügen von Schwefelsäure und Alkohol ist deutlich Essigestergeruch wahrzunehmen.

Stickstoffbestimmung:

0,1776 g angewandte Substanz ergaben bei 763 mm Druck, 15° C 22,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,70% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,43%	14,70%

Gasförmige salpetrige Säure spaltet die Acetylgruppe ab und führt die Nitrosogruppe an deren Stelle ein: man erhält p-Nitronitrosomethylanilin.

Kocht man $^1/_2$ g des Körpers mit der einem Molekül entsprechenden Menge 13,94%iger Salpetersäure (spec. Gew. 1,08), so wird die Acetylgruppe abgespalten, und es entsteht p-Nitromethylanilin. Acetyl lässt sich durch die Essigesterreaktion nicht mehr nachweisen.

Einwirkung von $^2/_3$ Molekül 13,94%iger Salpetersäure auf 1 Molekül p-Nitronitrosomethylanilin.

1 g desselben wird mit 0.83 g 27,88%iger Salpetersäure (spec. Gew. 1,17) und 0.83 g Wasser unter häufigem Umschütteln 7 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht, wobei Stickoxyd entweicht. Es müssen 1,088 g Dinitromethylanilin entstehen, 0,96 g werden erhalten (88,23% der Theorie), sowie 0,12 g eines schmierigen Produktes, welches bei 50° C unter Zersetzung schmilzt.

Einwirkung von 1 Molekül 13,94%iger Salpetersäure auf p-Nitromethylanilin.

1 g des Körpers wird mit der 1 Molekül entsprechenden Menge 13,94%iger Salpetersäure auf dem Wasserbade 7 Stunden gekocht. Hierbei findet keine Nitrierung statt.

2,4-Dinitronitrosomethylanilin

In 3 g 2,4-Dinitromethylanilin, welche sich in 20 ccm Alkohol befinden, wird unter Eiskühlung gasförmige salpetrige Säure geleitet. Nach kurzer Zeit scheiden sich lange Nadeln ab, die filtriert, auf Thon gestrichen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden. Verdunstet man aus dem Filtrat das Äthylnitrit im Vakuum, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Lässt man mit Äthylnitrit einige Zeit stehen, so bildet sich eine geringe Menge des Ausgangsmaterials zurück. Suspension in Wasser ist nicht vorteilhaft, weil durch die gebildete Salpetersäure stets wieder etwas Dinitromethylanilin entsteht.

Es krystallisiert aus heissem Alkohol in flachen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 85°—86° schmelzen. Die Nitrosogruppe sitzt sehr locker. Durch alkoholische Salzsäure wird sie abgespalten, desgleichen durch Eisessig sowie durch 14%ige Salpetersäure.

Die Analysen ergaben Folgendes:

C- und H-Bestimmung.

0,1574 g angewandte Substanz lieferten 0,2174 g CO_2 und 0,0394 g H_2O entsprechend 37,67% C und 2,78% H.

Stickstoffbestimmung.

0,1704 g angewandte Substanz ergaben bei 767,5 mm Druck, 12° C 35,5 ccm feuchten Stickstoff = 24,98% N.

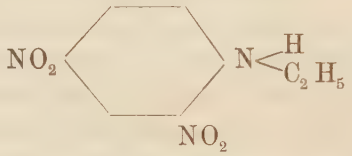
Berechnet:	Gefunden:
C = 37,17%	37,67%
H = 2,66%	2,78%
N = 24,78%.	24,98%.

p-Nitronitrosoäthylanilin.

Von Meldola und Streadfield[1] zuerst erhalten.

Es wird dargestellt wie p-Nitronitrosomethylanilin, doch ist die Ausbeute eine bessere. Man erhält aus heissem Alkohol lange strohgelbe Nadeln, die bei 119° bis 120° C schmelzen.

2,4-Dinitroäthylanilin.



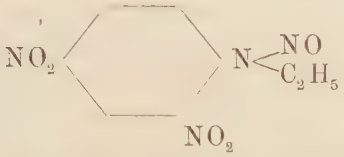
Romburgh[2] gelangte zu demselben durch Einwirkung von alkoholischem Äthylamin auf Brom-2,4-Dinitrobenzol, Norton-Allen[3] durch Behandeln von Acetanilid mit verdünnter Salpetersäure, Hempel[4] durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von o-Nitroäthylanilin.

Analog dem 2,4-Dinitromethylanilin erhält man es durch Kochen von p-Nitronitrosoäthylanilin mit Salpetersäure. Als Grenzpunkt des Kochens dient Dunkler- und Weicherwerden der Krystalle. Da dieser Punkt weniger scharf wahrzunehmen ist, als beim 2,4-Dinitromethylanilin, so pflegt ein Teil durch Verschmieren verloren zu gehen.

Das Produkt stellt blassgelbe Krystallblättchen dar vom Schmelzpunkt 113°—114° C.

[1] Soc. 49, 61.
[2] R. 2, 104.
[3] Ber. 18, 1997.
[4] J. pr. [2] 39, 199.

2,4-Dinitronitrosoäthylanilin.



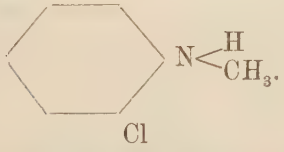
Auf 1 g 2,4-Dinitroäthylanilin lässt man in alkoholischer Suspension unter Eiskühlung gasförmige salpetrige Säure einwirken. Nach 2 Stunden sind die Krystalle in der grün gefärbten Flüssigkeit gelöst. Giesst man in viel Wasser und neutralisiert mit Soda, so scheidet sich ein braungelber Körper ab, der aus heissem Alkohol in goldgelben Krystallblättchen erhalten wird, die bei 51,5° bis 52,5 °C schmelzen. Die Nitrogruppe ist ebenso leicht abspaltbar, wie bei der entsprechenden Methylverbindung.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1108 g angewandte Substanz lieferten bei 765 mm Druck, 9° C 21,3 ccm feuchten Stickstoff = 23,28 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 23,33 %.	23,28 %.

Methyl-o-Chloranilin.



30 g o-Chloranilin werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 2½ Stunden im gelinden Sieden erhalten.

Es wird in Wasser gelöst, Jodmethyl weggekocht und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther ausgezogen, letzterer verdampft und sodann in einem Gemisch von 60 ccm concentrierter Salzsäure und 300 ccm Wasser gelöst. Hierzu setzt man

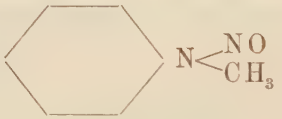
unter Eiskühlung eine Lösung von etwa 18 g Natriumnitrit bis zur Bläuung von Jodkaliumstärkepapier. Durch Äther wird das Nitrosomethyl-o-Chloranilin ausgezogen, ersterer abdestilliert und das zurückbleibende Öl zu 105 g Zinnchlorür in 120 ccm rauchender Salzsäure gefügt. Die Reduktion mässigt man zunächst durch Einstellen in kaltes Wasser, um später noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Man äthert aus, dampft den Äther ab und trocknet durch Kaliumhydroxyd.

Die Ausbeute ist eine gute,

Das Methyl-o-Chloranilin stellt eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit dar, die bei 764 mm Druck den Siedepunkt 215°—216° C besitzt.

Das specifische Gewicht ist bei 11,5° C 1,1735.

Nitrosomethyl-o-Chloranilin.



1 g Methyl-o-Chloranilin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die genaue berechnete Menge reinen Natriumnitrits unter Eiskühlung tropfenweise zugefügt, ausgeäthert, der Äther verdunstet, $^1/_2$ Stunde ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt, über Nacht im evacuierten Exsiccator stehen lassen und sodann mit Chlorcalcium getrocknet.

Das Nitrosomethyl-o-Chloranilin erhält man so als hellbraune Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,266 bei 15° C.

p-Nitronitrosomethyl-o-Chloranilin.

5 g Methyl-o-Chloranilin werden in 20 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung salpetrige Säure eingeleitet. Nach etwa einer Stunde scheiden sich aus der grünen Flüssigkeit reichlich Krystalle ab. Man giesst in viel Wasser, neutralisiert mit Soda und filtriert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus heissem Alkokol erhält man den Körper als weisse flache Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 94,5°—95,5° C.

Folgende Analysenergebnisse sind zu verzeichnen:

Kohlenstoffbestimmung nach Messinger.

0,1602 g angewandte Substanz ergaben 0,2249 g CO_2 = 38,29 % C.

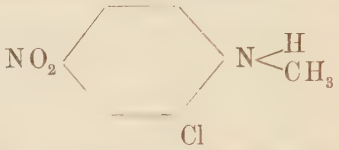
Chlorbestimmung.

0,1406 g angewandte Substanz lieferten 0,0924 g Ag Cl = 16,25 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,98 %	38,29 %
Cl = 16,47 %.	16,25 %.

Die Verbrennungen bereiteten hier wie bei den folgenden Körpern ziemliche Schwierigkeiten. Kohlenstoffbestimmungen auf trocknem Wege gelangen nicht, indem statt 38,98 % C nur 20,92; 20,47; 22,26; 21,89 % gefunden wurden. Bei Stickstoffbestimmungen verwendete ich zur Reduktion eine mit vollen Flammen erhitzte Silberspirale und eine Kupferspirale. Nur so gelang es, den aufgesammelten Stickstoff frei von Stickoxyden zu erhalten.

p-Nitromethyl-o-Chloranilin



entsteht aus dem vorstehenden Nitronitrosokörper durch Abspalten der Nitrosogruppe mittels viel rauchender Salzsäure. Es wird so lange gekocht, bis klare Lösung eingetreten ist, in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und filtriert. Man erhält auf diese Weise die Nitroverbindungen bei vollkommener Reinheit in sehr guter Ausbeute. Verschmieren wurde niemals bemerkt.

Es bildet aus heissem Alkohol schwefelgelbe kleine Krystallnadeln, die bei 116°—117° C schmelzen.

Die Analysenresultate sind folgende:

Kohlenstoffbestimmung nach Messinger.

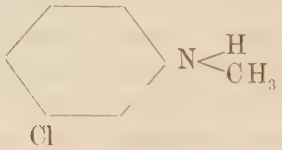
0,1604 g angewandte Substanz ergaben 0,2650 g CO_2 = 45,06 % C.

Stickstoffbestimmung.

0,1350 g angewandte Substanz lieferten bei 761 mm Druck und 13° C 17,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 15,34% N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,04%	45,06 %
N = 15,01%.	15,34%.

Methyl-m-Chloranilin.



Von La Coste und Bodewig[1] erhalten beim Erhitzen von Methylformylchlor-o-Aminobenzoësäure mit concentrierter Salzsäure.

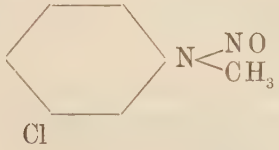
[1] Ber. 18, 430.

Zur Darstellung wurde verfahren wie bei Methyl-o-Choranilin.

Das Nitrosamin scheidet sich fest ab und wird filtriert. Aus dem Filtrat kam über Nacht eine violette Masse heraus, welche abfiltriert wurde[1]. Das Nitrosamin wird reduciert, mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert, Äther weggedampft und mit Kaliumhydroxyd getrocknet.

Spec. Gewicht 1,174 bei 11,5° C. Siedepunkt 234,5° bis 235,5° C bei 764 mm Druck. La Coste und Bodewig[2] geben 240° C an.

Nitrosomethyl-m-Chloranilin



entsteht aus dem vorigen und Natriumnitrit.

Es krystallisiert aus heissem Alkohol in bräunlichen Krystallblättchen, die bei 34°—35° C schmelzen.

Nitronitrosomethyl-m-Chloranilin.

3 g Methyl-m-Chloranilin werden in Alkohol gelöst, mit Eis gekühlt und 2 Tage lang mit salpetriger Säure behandelt. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird nach dem ersten Tag in viel Wasser gegossen, neutralisiert und ausgeäthert. Da nach dem Verdunsten des Äthers nichts erstarrt ist, so wird das Einleiten fortgesetzt und dann ebenso verfahren.

---

[1] Angaben siehe Seite 28.

[2] Ber. 18, 430.

Der nunmehr festerhaltene Körper krystallisiert aus heissem Alkohol in schwach bräunlichen flachen Säulen, die bis 1,5 cm Länge erreichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 67,5°—68,5° C.

Die Kohlenstoffbestimmung ergab:

0,1422 g angewandte Substanz lieferten 0,2018 g CO_2 = 38,70 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,98 %.	38,70 %.

Nitromethyl-m-Chloranilin

entsteht aus dem vorigen beim Abspalten der Nitrosogruppe durch rauchende Salzsäure.

Aus heissem Alkohol krystallisiert es in kanariengelben Nädelchen, die bei 106°—107° schmelzen.

Die Kohlenstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1518 g angewandte Substanz ergaben 0,2482 g CO_2 = 44,59 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,04 %.	44,59 %.

Nebenprodukt der Darstellung von Methyl-m-Chloranilin.

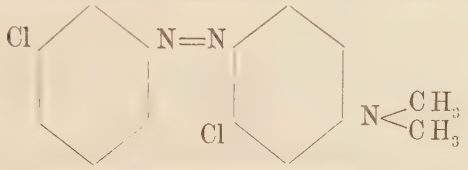
Dasselbe wurde mit Alkohol und Tierkohle am Rückflusskühler gekocht und darauf aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zwei Körper ergaben: eine geringe Menge schwer in Alkohol löslicher orangefarbener Nadeln vom Schmelzpunkt 84°—85° C und dunkelrote Säulen, die bei 92°—93° C schmelzen.

Von beiden wurden Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Analyse des Körpers vom Schmelzpunkt 84°—85° C, verunreinigt durch eine geringe Menge der höher schmelzenden Substanz:

0,0632 g angewandte Substanz ergaben bei 758 mm Barometer und 23° Temperatur 8,3 ccm feuchten Stickstoff = 14,76 % N.

Nimmt man an, dass sich ein Azokörper etwa der Formel



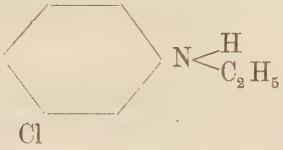
gebildet hat, so würden 14,29 % N verlangt werden.

Analyse des Körpers vom Schmelzpunkt 92°—93° C.

0,1236 g angewandte Substanz ergaben bei 757 mm Drück und 20,5° C 12,9 ccm feuchten Stickstoff = 11,86 % N.

Von einer weiteren Untersuchung wurde abgesehen.

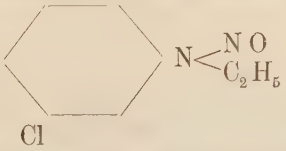
Äthyl-m-Chloranilin



aus Äthylbromid und m-Chloranilin analog Methyl-o-Chloranilin erhalten. Ein Nebenprodukt wie bei Methyl-m-Chloranilin wurde nicht beobachtet, die Ausbeute betrug 66 %.

Es stellt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit dar, welche bei 243°—244° C siedet, Barometerstand 760 mm. Das spec. Gewicht wurde zu 1,120 bei 19° C gefunden.

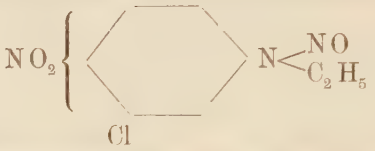
Nitrosoäthyl-m-Chloranilin.



Aus dem vorigen und Natriumnitrit erhalten und weiter behandelt wie Nitrosomethyl-o-Chloranilin. Braunes

Öl, welches das specifische Gewicht 1,227 bei 20° besitzt.

Nitronitrosoäthyl-m-Chloranilin.



In die alkoholische Lösung von 5 g Äthyl-m-Chloranilin wird unter Eiskühlung während 8 Stunden salpetrige Säure geleitet, darauf in Wasser gegossen, neutralisiert und ausgeäthert. Nach zweitägigem Stehen im evacuierten Exsiccator erstarrt die Masse. Man streicht auf Thon und erhält sodann aus heissem Alkohol bräunliche kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 72,5°—73,5° C.

Folgende Analysenresultate wuden erhalten:

Kohlenstoffbestimmung.

0,0821 g angewandte Substanz ergaben 0,1286 g CO_2 = 42,72% C.

Stickstoffbestimmung.

0,1456 g angewandte Substanz lieferten bei 762 mm Druck und 20° C 23,6 ccm feuchten Stickstickstoff = 18,59% N.

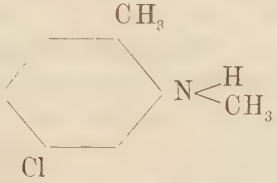
Berechnet:	Gefunden:
C = 41,83%	42,72%
N = 18,3%.	18,59%.

Nitroäthyl-m-Chloranilin

entsteht aus der entsprechenden Nitronitrosoverbindung durch Abspalten der Nitrosogruppe. Es krystallisiert aus heissem Alkohol in gelben Nädelchen, die bei 75,5° bis 76,5° C schmelzen.

Reduktion des Nitroäthyl-m-Chloranilins mit Zinn und Salzsäure lieferte ein Produkt, das sich an der Luft sofort in eine schwarze Schmiere verwandelte, mit welcher Diaminreaktionen zwecks Stellungsermittelung nicht ausführbar waren.

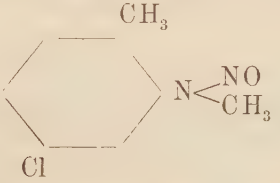
4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin



entsteht, wenn man das 2-Nitro-4-Chlortoluol reduciert und das erhaltene Produkt mit Jodmethyl behandelt.

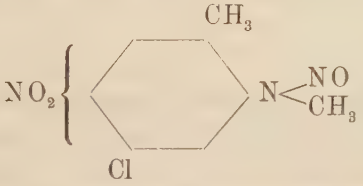
Es ist eine anfangs farblose, später sich grünlichblau färbende Flüssigkeit, die bei 248,5°—249,5° C siedet, Druck 760 mm, und das specifische Gewicht 1,138 bei 19° besitzt.

Nitroso-4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin



mittels Natriumnitrit dargestellt, ist braun gefärbt und hat bei 20° das specifische Gewicht 1,226.

Nitronitroso-4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin



bildet sich durch 6stündige Einwirkung von salpetriger

Säure auf eine alkoholische Lösung von 5 g 4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin. Es scheidet sich dabei krystallinisch ab. Aus heissem Alkohol erhält man grosse, dicke weisse Blätter vom Schmelzpunkt 80,5°—81,5° C.

Die Analysen ergaben:

Kohlenstoffbestimmung.

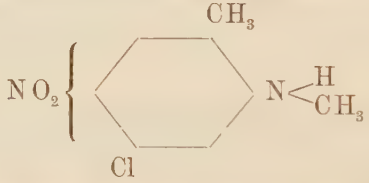
0,1633 g angewandte Substanz lieferten 0,2464 g CO_2 = 41,15 % C.

Stickstoffbestimmung.

0,1582 g angewandte Substanz ergaben bei 767.5 mm Druck, 18,5° C 25,2 ccm feuchten Stickstoff = 18,54° o N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,83 %	41,15 %
N = 18,3 %.	18,54 %.

Nitro-4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin



entsteht aus vorigem durch Abspalten der Nitrosogruppe und krystallisiert aus heissem Alkohol in feinen gelben Nädelchen, Schmelzpunkt 185°—186° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1462 g angewandte Substanz ergaben bei 757,5 mm Barometerstand und 16° C 17,8 ccm feuchten Stickstoff = 14,15 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,97 %.	14,15 %.

Versuch zur Stellungsermittlung.

Das Nitronitroso-4-Chlor-N-methyl-o-Toluidin wurde mit Zinn und Salzsäure reduciert, stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben.

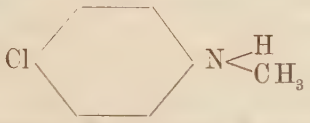
Dem Destillat entzieht man durch Äther das Diamin. Dasselbe krystallisiert in bräunlichen Nadeln, die bei 89° C schmelzen.

Mit salpetriger Säure entstand daraus ein brauner Farbstoff.

In salzsaurer Lösung, mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt, trat Violettfärbung ein.

Da diese p-Diaminreaktion sich sehr schön zeigte, so möchte man am ehesten glauben, dass die eingetretene NO_2-Gruppe in p-Stellung zum Stickstoff getreten ist.

Methyl-p-Chloranilin

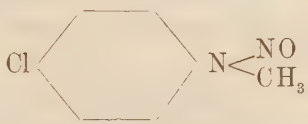


erhält man auf gleiche Weise wie Methyl-o-Chloranilin, doch beträgt die Ausbeute aus 50 g p-Chloranilin nur 15 g.

Es ist eine rötlich braune Flüssigkeit, die bei 764 mm Druck den Siedepunkt 239°—240° C besitzt.

Das specifische Gewicht wurde bei 11,5° zu 1,169 gefunden.

Nitrosomethyl-p-Chloranilin

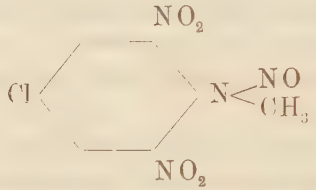


erhielt Koch[1] aus salzsaurem p-Chlordimethylanilin mit 1 Molekül Natriumnitrit als hellbraune Krystalle; Schmelzpunkt 51° C.

Aus Alkohol krystallisiert es in schwach bräunlich gefärbten bis 1,5 cm langen Säulen, die obigen Schmelzpunkt bestätigen.

[1] Ber. 20, 2460.

2,6-Dinitronitrosomethyl-p-Chloranilin.



In die alkoholische Lösung von 3 g Methyl-p-Chloranilin wird unter Eiskühlung 6 Stunden salpetrige Säure geleitet, in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten scheiden sich Krystalle ab, die jedoch, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Nitrosamins zeigen. Deshalb wird noch 8 Stunden mit salpetriger Säure behandelt. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich sofort Krystalle aus, die nach dem Neutralisieren abfiltriert werden.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ergeben sich 2 Körper, ein weisser und ein gelbroter.

Ersterer wird durch die Analyse als 2,6-Dinitronitrosomethyl-p-Chloranilin charakterisiert. Aus heissem Alkohol krystallisiert er in schwach gelblichen, langen, flachen Nadeln, die bei 99°—99,5° C schmelzen.

Die Ausbeute ist eine gute.

Folgende Analysen wurden damit ausgeführt:

Kohlenstoffbestimmung.

0,1814 g angewandte Substanz ergaben 0.2127 g CO_2 = 31,98% C.

Stickstoffbestimmung.

0,1456 g angewandte Substanz lieferten bei 757 mm Barometerstand und 16,5° C 27 ccm feuchten Stickstoff = 21,48% N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,25%	31,98%
N = 21,5%.	21,48%.

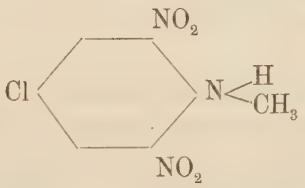
Das Nebenprodukt

krystallisiert in gelbroten sehr spitzen Pyramiden. Bei der geringen Menge, welche zur Verfügung stand, konnte dasselbe nur durch Auslesen von Dinitronitroso-p-Chloranilin getrennt werden, und es war nicht zu vermeiden, dass geringe Mengen dieses Körpers den Krystallen noch fest anhingen. Seine Löslichkeit in rauchender Salzsäure liess auf einen Nitrokörper schliessen, aus dem die Nitrosogruppe schon abgespalten war.

Der Schmelzpunkt wurde zu 109°—110° C gefunden und stimmt fast mit dem bei 108°—109° C von Bamberger und Stingelin[1] gefundenen von o-Nitromethyl-p-Chloranilin überein, sodass man wohl Identität beider Körper annehmen darf.

Die Stickstoffbestimmung ergab allerdings statt 15,02% 17,97%, doch konnte dieselbe nur mit einer geringen Substanzmenge ausgeführt werden und der Stickstoffgehalt wurde erhöht durch die Verunreinigung mit dem 21,5% N enthaltenden Dinitronitrosokörper.

2,6-Dinitromethyl-p-Chloranilin.



Durch Abspaltung der Nitrosogruppe aus der entsprechenden Dinitronitrosoverbindung mittelst rauchender Salzsäure erhalten.

Aus heissem Alkohol krystallisiert es in orangefarbenen flachen Nadeln, die bei 100°—100,5° C schmelzen.

Mit folgenden Resultaten wurde analysiert:

---

[1] Ber. 30, 1261.

Kohlenstoffbestimmung.

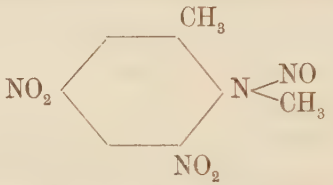
0,1464 g angewandte Substanz ergaben 0,1923 g CO_2 = 35,82 % C.

Stickstoffbestimmung.

0,1426 g angewandte Substanz lieferten bei 763 mm Druck und 17 ° C 22,6 ccm feuchten Stickstoff = 18,48 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,29 %	35,82 %
N = 18,14 %.	18,48 %.

3,5-Dinitronitrosomethyl-o-Toluidin.



Eine Auflösung von 5 g Methyl-o-Toluidin in 20 ccm Alkohol wird unter Eiskühlung mit salpetriger Säure behandelt. Nach 2 Stunden scheiden sich Krystalle ab. Es wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und filtriert.

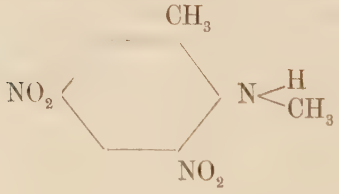
Aus heissem Alkohol erhält man schwach gelbe glänzende Rhomboëder, die den Schmelzpunkt 94°—95° C zeigen.

Die Kohlenstoffbestimmung ergab:

0,1484 g angewandte Substanz lieferten 0,2148 g CO_2 = 39,48 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,0 %.	39,48 %.

3,5-Dinitromethyl-o-Toluidin.



Aus dem vorstehenden Körper erhalten durch Abspalten der Nitrosogruppe.

Bamberger und Seitz[1] gelangten zu demselben durch Isomerisieren des N-Methylesters der m-Nitrodiazo-o-toluolsäure; Schmelzpunkt 128° C.

Aus heissem Alkohol in kanariengelben Nädelchen krystallisierend, besitzt es den Schmelzpunkt 126,5° bis 127,5° C.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Kohlenstoffbestimmung.

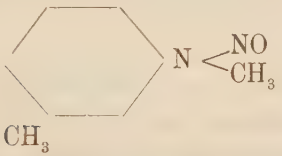
0,1491 g angewandte Substanz lieferten 0,2470 g CO_2 = 45,18 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1606 g angewandte Substanz ergaben bei 766,5 mm Barometerstand und 17° C 27,2 ccm feuchten Stickstoff = 19,83 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,50 %	45,18 %
N = 19,91 %.	19,83 %.

Nitrosomethyl-m-Toluidin.



Aus Methyl-m-Toluidin und der berechneten Menge Natriummitrit als braune Flüssigkeit gewonnen, welche das spezifische Gewicht 1,105 bei 15° besitzt.

Nitronitrosomethyl-m-Toluidin.

[1] Ber. 30, 1255.

Unter Eiskühlung wird in 3 g Methyl-m-Toluidin, die in 20 ccm Alkohol gelöst sind, 6 Stunden salpetrige Säure geleitet. Man giesst in Wasser, neutralisiert, äthert aus. Nach 3tägigem Stehen im abgesaugten Exsikkator ist die Masse erstarrt. Geringe Mengen anhängenden Öls werden durch Verstreichen auf Thon beseitigt.

Aus heissem Alkohol erhält man den Körper in langen Krystallblättern von schwach gelblicher Farbe, welche den Schmelzpunkt 73°—74° besitzen.

Die Kohlenstoffbestimmung ergab Folgendes:

0,1473 g angewandte Substanz lieferten 0,2623 g CO_2 = 48,57 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,23 %.	48,57 %.

Nitromethyl-m-Toluidin

wird aus dem vorigen durch Abspalten der Nitrosogruppe erhalten.

Aus heissem Alkohol krystallisiert es in gelben, blau schimmernden Blättern, die bei 92°—93° C schmelzen.

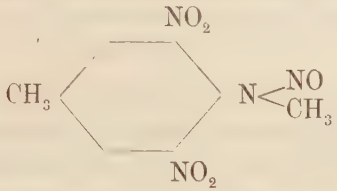
Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1096 g angewandte Substanz lieferten bei 770 mm Barometerstand und 18° C 15,9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 16,98 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,87 %.	16,98 %.

Durch Reduktion entsteht ein schwarzes schmieriges Produkt.

3,5-Dinitronitrosomethyl-p-Toluidin.



Zuerst durch Gattermann[1] dargestellt. Es wurde erhalten durch 6stündige Einwirkung von salpetriger Säure auf 5 g Methyl-p-Toluidin in nahezu quantitativer Ausbeute.

Der Schmelzpunkt lag bei 125° C, wie Gattermann angiebt.

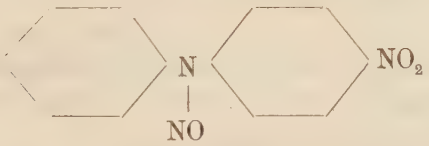
Durch Abspalten der Nitrosogruppe entstand

3,5-Dinitromethyl-p-Toluidin:

gelbrote Krystalle vom Schmelzpunkt 129° — 130° C, wie die Litteraturangabe verlangt.

Gattermann[2] gelangte zu demselben durch Nitrieren von Methyl-p-Toluidin durch rauchende Salpetersäure.

p-Nitronitrosodiphenylamin.



Witt[3] erhielt es aus Diphenylamin, Salpetersäure und Isoamylnitrit.

5 g Diphenylamin, gelöst in 25 ccm Alkohol, werden unter Eiskühlung 20 Minuten mit salpetriger Säure behandelt. Es findet reichliche Krystallabscheidung statt.

---

[1] Ber. 18, 1488.
[2] Ber. 18, 1487.
[3] Ber. 11, 756.

Durch Eingiessen in Wasser und Neutralisieren wird eine fast quantitative Ausbeute erzielt.

Weisse Krystalle, Schmelzpunkt 133°—134° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,0973 g angewandte Substanz lieferten bei 763 mm Druck und 21° C 15,1 ccm feuchten Stickstoff = 17,63 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,28 %.	17,63 %.

Lässt man etwa 3 Stunden salpetrige Säure einwirken, so resultiert eine gelbrote krystalline Masse, die schwer löslich in Alkohol ist und zwischen 156° und 170° C schmilzt.

Vielleicht ist sie identisch mit dem gelben Farbstoff, welchen Meldola[1] durch Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Diphenylamin erhielt.

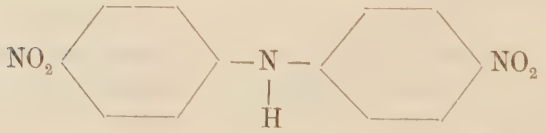
Salpetrige Säure in einer Chloroformlösung von Diphenylamin

braucht bei 5 g Substanz 2 Stunden bis zur Ausscheidung von Krystallen. Es wird auf Thon gestrichen und aus Chloroform fraktioniert krystallisiert.

Die Ausbeute an reinem Material lässt recht zu wünschen übrig, da eine rotbraune Verunreinigung sehr hartnäckig anhängt.

In der Hauptsache entsteht

sym. p-Dinitrodiphenylamin



mit dem Schmelzpunkt. 214° — 214,5° C. Witt[2] giebt

[1] B. 11, 351.

[2] Ber. 11, 758.

214° C an. Aus heissem Alkohol gelbe Nadeln mit blauem Reflex.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

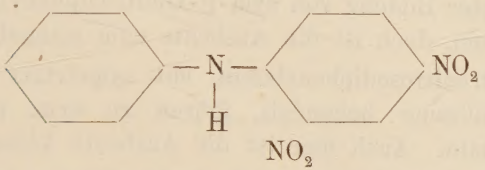
0,1503 g angewandte Substanz lieferten bei 768 mm Barometerstand und 23° C 21,7 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 16,45 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,22 %.	16,45 %.

Ferner wurde bei einem Versuch eine geringe Menge gelber Nadeln erhalten, die bei 156° — 157° C schmolzen.

Dies würde wohl

2,4-Dinitrodiphenylamin



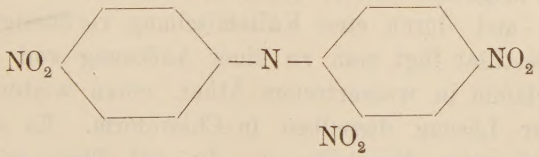
sein. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Willgerodt[1] zu 156° — 157° C angegebenen überein.

Wegen Substanzmangel konnte es nicht analysiert werden.

Ausserdem liess sich noch ein bei 170° — 173° C schmelzender Körper isolieren, dessen Verbrennungen auf

Trinitrodiphenylamin

hinweisen, wohl



I. Stickstoffbestimmung.

0,1564 g angewandte Substanz lieferten bei 764 mm

[1] Ber. 9, 977.

Barometerstand und 26° C 26,4 ccm feuchten Stickstoff = 18,83 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,0984 g angewandte Substanz ergaben bei 763 mm Druck und 23° C 16,4 ccm feuchten Stickstoff = 18,86 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
für Trinitrodiphenylamin:	I.	II.
N = 18,42 %.	18,83 %	18,86 %.

p-Nitronitrosodiphenylamin und 14%ige Salpetersäure

wirken unter Bildung von sym-p-Dinitrodiphenylamin aufeinander ein, doch ist die Ausbeute eine mangelhafte.

p-Nitronitrosodiphenylamin, mit salpetriger Säure in Chloroformlösung behandelt, führen zu sym. p-Dinitrodiphenylamin. Auch hier ist die Ausbeute keine bessere.

Wird p-Nitrodiphenylamin in alkoholischer Lösung der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt, so entsteht p-Nitronitrosodiphenylamin.

Einwirkung von wasserfreiem Stickstofftetroxyd auf Nitrosodiphenylamin.

Aus Bleinitrat, welches durch längeres Erhitzen von Wasser möglichst befreit ist, wird Stickstofftetroxyd dargestellt und durch eine Kältemischung verflüssigt. Das erste Destillat fügt man zu einer Auflösung von Nitrosodiphenylanim in wasserfreiem Äther, einen weiteren Teil zu einer Lösung desselben in Chloroform. Es scheiden sich bald weisse Krystalle aus, die auf Thon gestrichen werden; der Schmelzpunkt lag bei dem Versuch mit Äther bei 123° C, mit Chloroform bei 128° C (Smp. von p-Nitronitrosodiphenylamin 133,5° C). Als man über Nacht zur Trockne eindunsten liess, hatte sich eine gelbe, in

Alkohol sehr schwer lösliche Masse abgeschieden, welche bei 160° — 165° C unter Zersetzung schmolz und offenbar weiter nitriert war.

Von dem dritten schwach gelblich gefärbten Destillat von N_2O_4 wurden einige Tropfen zu einer Auflösung von 1 g Nitrosodiphenylamin in 15 ccm wasserfreiem Schwefelkohlenstoff in einem Stöpselglas gefügt. Die Krystallabscheidung begann sofort, über Nacht waren lange schwach gelbliche Nadeln herausgekommen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 132,5° — 133° C schmolzen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und vor allem Herrn Privatdocent Dr. R. Stoermer für die freundliche Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.